

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-032848

(43)Date of publication of application : 04.02.1992

(51)Int.Cl.

G03F 7/20
G21K 5/04
H01J 37/305
H01J 37/317
H01L 21/66

(21)Application number : 02-138467

(71)Applicant : HITACHI LTD
SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing : 30.05.1990

(72)Inventor : MURAI FUMIO
SUZUKI YASUNORI
TOMOSAWA HIDEKI
KOU TATSUMA
SAIDA YOSHIHIRO
IKENOUE YOSHIKI

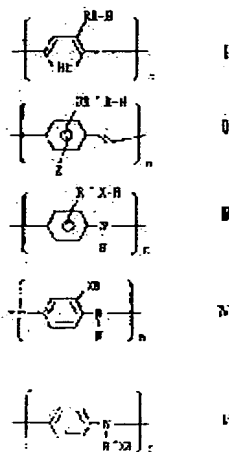
(54) CHARGED PARTICLE RAY RADIATING METHOD AND OBSERVING METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To facilitate an application and the removal of a specified conductive polymer and to obtain a large prevention effect upon electrification by applying polymer on a base and radiating charged particle ray on the base.

CONSTITUTION: The conductive polymer having a structural unit expressed by formulae I-V is applied on the substrate and is radiated with the charged particle ray.

Among formulae I-V, Ht represent NH, S or O, R represents R' or OR', R' represents a divalent linear or branched hydrocarbon group of C1-10 or a divalent hydrocarbon group incorporating an ether bond, X represents SO₃, Z represents OR'X-H, OR'H, H or OH and n is an integer of ≥ 1 . Thus the various troubles due to an electrification phenomenon which occurs when the insulated substrate is irradiated with charged particles, such as positional deviation in the, inferior insulation, deterioration of dimensional accuracy, distortion of an observed image are resolved and even after the used conductive polymer is irradiated with charged particles, the polymer can be easily removed with water washing when it is unnecessary.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-32848

⑤ Int. Cl.⁵G 03 F 7/20
G 21 K 5/04
H 01 J 37/305

識別記号

504 R

庁内整理番号

7818-2H
8805-2G
9069-5E※

⑬ 公開 平成4年(1992)2月4日

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全12頁)

⑭ 発明の名称 荷電粒子線照射方法及び観察方法

⑯ 特 願 平2-138467

⑰ 出 願 平2(1990)5月30日

⑱ 発 明 者 村 井 二 三 夫 東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内

⑲ 発 明 者 鈴 木 康 則 東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内

⑳ 発 明 者 友 澤 秀 喜 東京都港区芝大門1丁目13番9号 昭和電工株式会社内

㉑ 発 明 者 高 竜 磨 東京都港区芝大門1丁目13番9号 昭和電工株式会社内

㉒ 発 明 者 齊 田 義 弘 東京都港区芝大門1丁目13番9号 昭和電工株式会社内

㉓ 出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

㉔ 出 願 人 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号

㉕ 代 理 人 弁理士 薄 田 利 幸 外1名

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

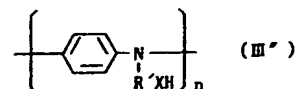
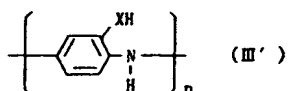
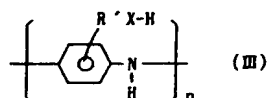
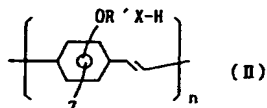
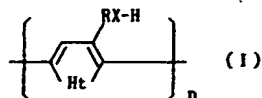
荷電粒子線照射方法及び観察方法

2. 特許請求の範囲

1. 基板上に、下記一般式(I)、(II)、

(III)、(III')又は(III'')で示される構造

単位を有する導電性ポリマーを塗布する工程



(式中、HtはNH、S又はOを表わし、RはR'又はOR'を表わし、R'は炭素数1～10の線状又は枝分かれのある二価の炭化水素基又はエーテル結合を含む二価の炭化水素基を表わし、XはSO₂を表わし、ZはOR'X-H、OR'H、H又はOHを表わし、ただしR'及びXは上記と同じ意味を表わし、nは5以上の数である)及び該基板に荷電粒子線を照射する工程を有することを特徴とする荷電粒子線照射方法。

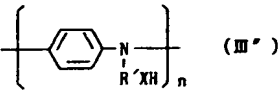
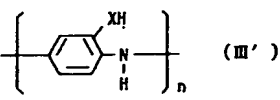
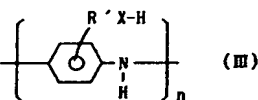
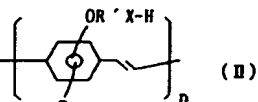
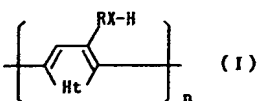
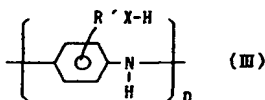
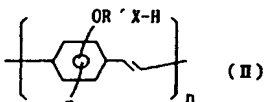
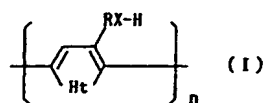
2. 請求項1記載の荷電粒子線照射方法において、上記基板は荷電粒子線に感応するレジストが塗布された基板であり、上記荷電粒子線の照射は所望のパターンに行われることを特徴とする荷電粒子線照射方法。

3. 請求項1記載の荷電粒子線照射方法において、上記荷電粒子線はイオン線であり、塗布された

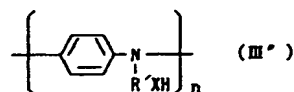
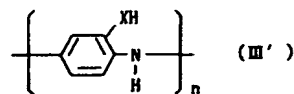
上記導電性ポリマーの厚みはイオンの投影飛程以下であることを特徴とする荷電粒子線照射方法。

4. 請求項1、2又は3記載の荷電粒子線照射方法において、上記荷電粒子線を照射する工程の後に、上記導電性ポリマーを除去することを特徴とする荷電粒子線照射方法。

5. 半導体基板上に、下記一般式(I)、(II)、(III)、(III')又は(III'')で示される構造単位を有する導電性ポリマーを塗布する工程



(式中、HtはNH、S又はOを表わし、RはR'又はOR'を表わし、R'は炭素数1～10の線状又は枝分かれのある二価の炭化水素基又はエーテル結合を含む二価の炭化水素基を表わし、XはSO₂を表わし、ZはOR'X-H

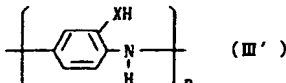
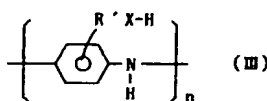
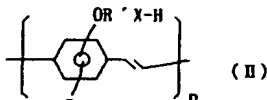
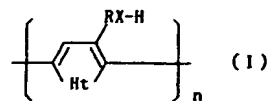


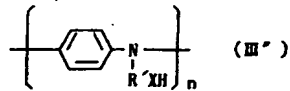
(式中、HtはNH、S又はOを表わし、RはR'又はOR'を表わし、R'は炭素数1～10の線状又は枝分かれのある二価の炭化水素基又はエーテル結合を含む二価の炭化水素基を表わし、XはSO₂を表わし、ZはOR'X-H、OR'H、H又はOHを表わし、ただしR'及びXは上記と同じ意味を表わし、nは5以上の数である)、マスクを介して該基板上の所望の部分にイオンを打込む工程及び該導電性ポリマーを除去する工程を有することを特徴とするイオン打込み方法。

6. 試料上に、下記一般式(I)、(II)、(III)、(III')又は(III'')で示される構造単位を有する導電性ポリマーを塗布する工程

H、OR'H、H又はOHを表わし、ただしR'及びXは上記と同じ意味を表わし、nは5以上の数である)、該試料に荷電粒子線を照射する工程及び反射電子又は基板から放出された放射線を検出する工程を有することを特徴とする観察方法。

7. 試料上に、下記一般式(I)、(II)、(III)、(III')又は(III'')で示される構造単位を有する導電性ポリマーを塗布する工程





(式中、HはNH、S又はOを表わし、RはR'又はOR'を表わし、R'は炭素数1～10の線状又は枝分かれのある二価の炭化水素基又はエーテル結合を含む二価の炭化水素基を表わし、XはSO₂を表わし、ZはOR'X-H、OR'H、H又はOHを表わし、ただしR'及びXは上記と同じ意味を表わし、nは5以上の数である)、該試料に荷電粒子線を照射する工程及び反射電子又は基板から放出された放射線を検出する工程を有することを特徴とする測定方法。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は、電子線等の荷電粒子線を用いた荷電粒子線照射方法、観察方法及び測定方法並びにイオン打込み方法に関する。

【従来の技術】

る。

また、特開昭63-129622に見られるように、電子線レジスト層の下層にクロルメチル化ポリスチレン層を形成する方法が知られている。クロルメチル化ポリスチレンは電子線が照射されると導電性を生じるために注入された電子は導電性基板に流れ帯電を生じることがない。

また、特開平1-132122には水溶性の帯電防止膜を電子線レジストの上に形成する方法が述べられている。この方法では、水溶性組成物を用いることで塗布及び除去のときレジストに影響を与えないという利点がある。

【発明が解決しようとする課題】

上記薄い金属膜を蒸着する従来技術は、蒸着工程の複雑さ、あるいは半導体素子の場合には金属元素による汚染等の問題があった。

また、上記特開昭63-129622に記載の従来技術は、基板にシリコン酸化膜が被着されている場合や基板そのものが絶縁性である場合には帯電を防止する効果がないという問題があった。

電子線、イオン線等の荷電粒子線を用いたパターン形成法では、特に基板が絶縁性の場合に基板が帯電し、基板電荷による電界によって入射する荷電粒子線の軌道が曲げられる。このため形成すべきパターンの位置の精度が悪化するという問題が発生する。

また、荷電粒子線を用いた観察装置、例えば電子線顕微鏡や電子線測長装置においては基板の帯電現象によって観察像の歪が発生したり測長の精度が低下したりする。また、半導体基板に不純物を導入するために用いられているイオン打込み技術においては高い濃度でイオン打込みを行った時、帯電現象によって基板に被着した酸化膜の絶縁破壊を起すことがある。これによりMOS型電界効果トランジスタではゲートの絶縁耐圧不良を生じる。

従来、電子線描画において基板の帯電を低減する方法は数多く知られている。例えば、最も単純には電子線描画の前に描画基板上に薄い金属膜を蒸着すれば帯電による影響を除去することができ

また、上記特開平1-132122に記載の従来技術は、開示された材料がイオン導電性材料であるため、電荷の移動が遅いという問題があり、このため高速な電子線描画においては十分な帯電防止の効果を得ることは困難であった。

本発明の目的は、塗布及び除去が容易で大きな帯電の防止効果が得られる方法を提供することにある。

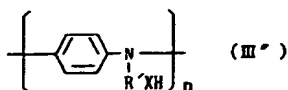
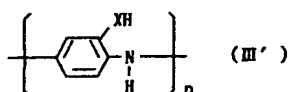
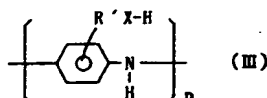
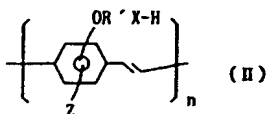
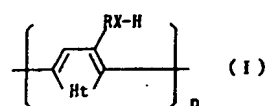
本発明の第2の目的は、高濃度のイオン打込み時においても帯電による基板に被着した酸化膜の絶縁破壊を防ぐことが可能な方法を提供することにある。

本発明の第3の目的は、荷電粒子線を用いた形状観察や寸法測定の際に問題となる帯電による像の歪や測定精度の低下を防ぐ方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

上記の目的は、(1)基板上に、下記一般式(Ⅰ)、(Ⅱ)、(Ⅲ)、(Ⅲ')又は(Ⅲ'')で示される構造単位を有する導電性ポリマーを塗

布する工程

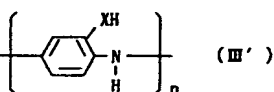
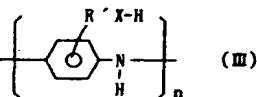
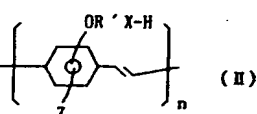
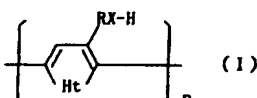


(式中、HtはNH、S又はOを表わし、RはR'又はOR'を表わし、R'は炭素数1~10の線状又は枝分かれのある二価の炭化水素基又はエーテル結合を含む二価の炭化水素基を表わし、

XはSO₂を表わし、ZはOR'X-H、OR'H、H又はOHを表わし、ただしR'及びXは上記と同じ意味を表わし、nは5以上の数である)及び該基板に荷電粒子線を照射する工程を有することを特徴とする荷電粒子線照射方法、(2)上記1記載の荷電粒子線照射方法において、上記基板は荷電粒子線に感応するレジストが塗布された基板であり、上記荷電粒子線の照射は所望のパターンに行われることを特徴とする荷電粒子線照射方法、(3)上記1記載の荷電粒子線照射方法において、上記荷電粒子線はイオン線であり、塗布された上記導電性ポリマーの厚みはイオンの投影飛程以下であることを特徴とする荷電粒子線照射方法、(4)上記1、2又は3記載の荷電粒子線照射方法において、上記荷電粒子線を照射する工程の後に、上記導電性ポリマーを除去することを特徴とする荷電粒子線照射方法により達成される。

上記の第2の目的は、(5)半導体基板上に、下記一般式(I)、(II)、(III)、(III')又は(III'')で示される構造単位を有する導電性ポ

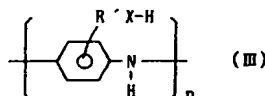
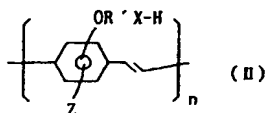
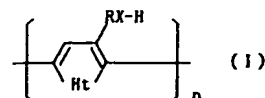
リマーを塗布する工程

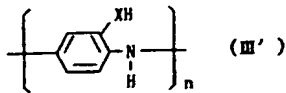


(式中、HtはNH、S又はOを表わし、RはR'又はOR'を表わし、R'は炭素数1~10の線状又は枝分かれのある二価の炭化水素基又はエーテル結合を含む二価の炭化水素基を表わし、

XはSO₂を表わし、ZはOR'X-H、OR'H、H又はOHを表わし、ただしR'及びXは上記と同じ意味を表わし、nは5以上の数である)、マスクを介して該基板上の所望の部分にイオンを打込む工程及び該導電性ポリマーを除去する工程を有することを特徴とするイオン打込み方法により達成される。

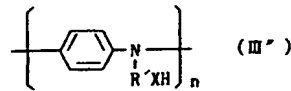
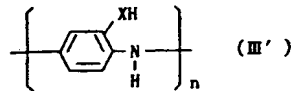
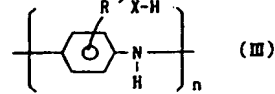
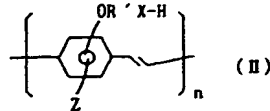
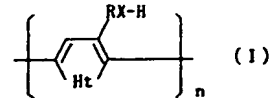
上記の第3の目的は、(6)試料上に、下記一般式(I)、(II)、(III)、(III')又は(III'')で示される構造単位を有する導電性ポリマーを塗布する工程





(式中、H tはNH、S又はOを表わし、RはR'又はOR'を表わし、R'は炭素数1~10の線状又は枝分かれのある二価の炭化水素基又はエーテル結合を含む二価の炭化水素基を表わし、XはSO₂を表わし、ZはOR'X-H、OR'H、H又はOHを表わし、ただしR'及びXは上記と同じ意味を表わし、nは5以上の数である)、該試料に荷電粒子線を照射する工程及び反射電子又は基板から放出された放射線を検出する工程を有することを特徴とする観察方法。

(7) 試料上に、下記一般式(I)、(II)、(III)、(III')又は(III'')で示される構造単位を有する導電性ポリマーを塗布する工程



(式中、H tはNH、S又はOを表わし、RはR'又はOR'を表わし、R'は炭素数1~10の線状又は枝分かれのある二価の炭化水素基又はエーテル結合を含む二価の炭化水素基を表わし、XはSO₂を表わし、ZはOR'X-H、OR'H、H又はOHを表わし、ただしR'及びXは上記と同じ意味を表わし、nは5以上の数である)、該試料に荷電粒子線を照射する工程及び反射電子又は基板から放出された放射線を検出する工程を有することを特徴とする測定方法により達成される。

本発明の方法では、上記導電性ポリマーを荷電粒子線を照射するに先立ち基板上に塗布し、照射後、必要に応じて水洗により除去する。

本発明の対象となる一般式(I)の構造単位を有する導電性ポリマーとしては、例えばチオフェン-3-(2-エタンスルホン酸)、チオフェン-3-(3-プロパンスルホン酸)、チオフェン-3-(4-ブタンスルホン酸)、チオフェン-3-(5-ペンタンスルホン酸)、チオフェン-3-(6-ヘキサンスルホン酸)、チオフェン-3-(7-ヘプタンスルホン酸)、チオフェン-3-(2-メチル-3-プロパンスルホン酸)、チオフェン-3-(2-メチル-4-ブタンスルホン酸)、テニルスルホン酸、2-(3-チエニルオキシ)エタンスルホン酸、3-(3-チエニルオキシ)プロパンスルホン酸、4-(3-チエニルオキシ)ブタンスルホン酸、2-(3-テニルオキシ)エタンスルホン酸、3-(3-テニルオキシ)プロパンスルホン酸、2-(3-チエニルエチルオキシ)エタンスルホン酸、3-(3-チエニルエチルオキシ)プロパンスルホン酸、2-[2-(3-チエニルオキシ)エトキシ]エタンスルホン酸、3-[2-(3-チエニルオキシ)エトキシ]プロパンスルホン酸、フラン-3-(2-エタンスルホン酸)、フラン-3-(3-プロパンスルホン酸)、フラン-3-(4-ブタンスルホン酸)、フラン-3-(5-ペンタンスルホン酸)、フラン-3-(6-ヘキサンスルホン酸)、ピロール-3-(2-エタンスルホン酸)、ピロール-3-(3-プロパンスルホン酸)、ピロール-3-(4-ブタンスルホン酸)、ピロール-3-(5-ペンタンスルホン酸)、ピロール-3-(6-ヘキサンスルホン酸)等をモノマー単位とするポリマーが例示できる。

本発明の対象となる一般式(I)の構造単位を有する導電性ポリマーとしては、例えばチオフェン-3-(2-エタンスルホン酸)、チオフェン-3-(3-プロパンスルホン酸)、チオフェン-3-(4-ブタンスルホン酸)、チオフェン-3-(5-ペンタンスルホン酸)、チオフェン-3-(6-ヘキサンスルホン酸)、チオフェン-3-(7-ヘプタンスルホン酸)、チオフェン-3-(2-メチル-3-プロパンスルホン酸)、チオフェン-3-(2-メチル-4-ブタンスルホン酸)、テニルスルホン酸、2-(3-チエニルオキシ)エタンスルホン酸、3-(3-チエニルオキシ)プロパンスルホン酸、4-(3-チエニルオキシ)ブタンスルホン酸、2-(3-テニルオキシ)エタンスルホン酸、3-(3-テニルオキシ)プロパンスルホン酸、2-(3-チエニルエチルオキシ)エタンスルホン酸、3-(3-チエニルエチルオキシ)プロパンスルホン酸、2-[2-(3-チエニルオキシ)エトキシ]エタンスルホン酸、3-[2-(3-チエニルオキシ)エトキシ]プロパンスルホン酸、フラン-3-(2-エタンスルホン酸)、フラン-3-(3-プロパンスルホン酸)、フラン-3-(4-ブタンスルホン酸)、フラン-3-(5-ペンタンスルホン酸)、フラン-3-(6-ヘキサンスルホン酸)、ピロール-3-(2-エタンスルホン酸)、ピロール-3-(3-プロパンスルホン酸)、ピロール-3-(4-ブタンスルホン酸)、ピロール-3-(5-ペンタンスルホン酸)、ピロール-3-(6-ヘキサンスルホン酸)等をモノマー単位とするポリマーが例示できる。

また、一般式(Ⅱ)の構造単位を有する導電性ポリマーとして、2-メトキシ-5-(プロピルオキシ-3-スルホン酸)-1,4-フェニレンビニレン、2-エトキシ-5-(プロピルオキシ-3-スルホン酸)-1,4-フェニレンビニレン、2-プロピルオキシ-5-(プロピルオキシ-3-スルホン酸)-1,4-フェニレンビニレン、2-ブチルオキシ-5-(プロピルオキシ-3-スルホン酸)-1,4-フェニレンビニレン、2,5-ビス(プロピルオキシ-3-スルホン酸)-1,4-フェニレンビニレン、2,5-ビス(エチルオキシ-2-スルホン酸)-1,4-フェニレンビニレン、2,5-ビス(ブチルオキシ-4-スルホン酸)-1,4-フェニレンビニレン、5-(プロピルオキシ-3-スルホン酸)-1,4-フェニレンビニレン、5-(エチルオキシ-2-スルホン酸)-1,4-フェニレンビニレン、5-(ブチルオキシ-4-スルホン酸)-1,4-フェニレンビニレン、5-(ペンチルオキシ-4-スルホン酸)-1,4-フェニレンビ

ロパンスルホン酸)、アニリン-N-(4-ブタンスルホン酸)、アニリン-N-(5-ペンタンスルホン酸)、アニリン-N-(6-ヘキサンスルホン酸)、アニリン-N-(7-ヘプタンスルホン酸)、アニリン-N-(2-メチル-3-プロパンスルホン酸)、アニリン-N-(2-メチル-4-ブタンスルホン酸)等をモノマー単位とするポリマーが例示できる。

これらの導電性ポリマーにおいて、前記一般式(Ⅰ)、(Ⅱ)、(Ⅲ)、(Ⅲ')又は(Ⅲ'')において重合度nが5未満の如き低分子のポリマーであっては、ポリマー自体の導電性が小さく十分な帯電防止の効果を得ることは困難である。従って、nが5以上の数値を有する導電性ポリマーを用いるべきである。

また基板上に塗布する前記導電性ポリマーの代わりに前記一般式(Ⅰ)、(Ⅱ)、(Ⅲ)、(Ⅲ')又は(Ⅲ'')で示される構造単位を少なくとも10モル%以上好ましくは、50モル%以上有し、かつ主鎖に沿って π 電子共役系を有する

ニレン等をモノマー単位とするポリマーが例示できる。

また、一般式(Ⅲ)の構造単位を有する導電性ポリマーとして、例えば、アニリン-3-(2-エタンスルホン酸)、アニリン-3-(3-プロパンスルホン酸)、アニリン-3-(4-ブタンスルホン酸)、アニリン-3-(5-ペンタンスルホン酸)、アニリン-3-(6-ヘキサンスルホン酸)、アニリン-3-(7-ヘプタンスルホン酸)、アニリン-3-(2-メチル-3-プロパンスルホン酸)、アニリン-3-(2-メチル-4-ブタンスルホン酸)等をモノマー単位とするポリマーが例示できる。

また、一般式(Ⅲ')の構造単位を有する導電性ポリマーとして、例えば、アニリン-3-スルホン酸をモノマー単位とするポリマーが例示できる。

また、一般式(Ⅲ'')の構造単位を有する導電性ポリマーとして、例えば、アニリン-N-(2-エタンスルホン酸)、アニリン-N-(3-ブ

導電性コポリマーを用いることも可能である。導電性コポリマーとしては、前記導電性ポリマーと同様の溶解性及び導電性を有するものであればいかなるものでも用いることができるが、例えば前記一般式(Ⅰ)で示される構造単位を50モル%以上有し、残りの構造単位が3-アルキルチオフェンである導電性コポリマーを例示することができる。

さらに前記導電性ポリマー又は前記導電性コポリマーを0.1重量%以上、好ましくは10重量%以上有する導電性ポリマー複合物を同様に用いることも可能である。

【作用】

前記導電性ポリマーは水溶性で塗布溶媒に水を用いることができるため、レジスト等の有機溶媒に溶けやすい材料の膜を侵すことなくその膜の上に塗布が可能であり、高い照射量での電子線描画の後にも水溶性を保つため水洗による除去が容易である。また、その導電性の機構が電子伝導性であるため電荷の移動が速く高速な電子線描画にお

いても帯電を防止する充分な効果が得られる。

また前記導電性ポリマーは、 π 電子が共役結合している主鎖にアニオン性基を予め共有結合させた単位構造を有し、この隣接アニオン性基が π 電子共役系の酸化過程にドーパントとして働くので導電性が安定に発現されるという特徴を有する。このため前記導電性ポリマーでは $10^{-3} \sim 10^5$ S/cmという高い電気伝導度の値が従来の導電性ポリマーに比べて長期間にわたり安定に発現され、前述の電子顕微鏡の他、イオン打込みや荷電粒子による像観察、寸法測定における帯電による悪影響を大幅に低減することができる。

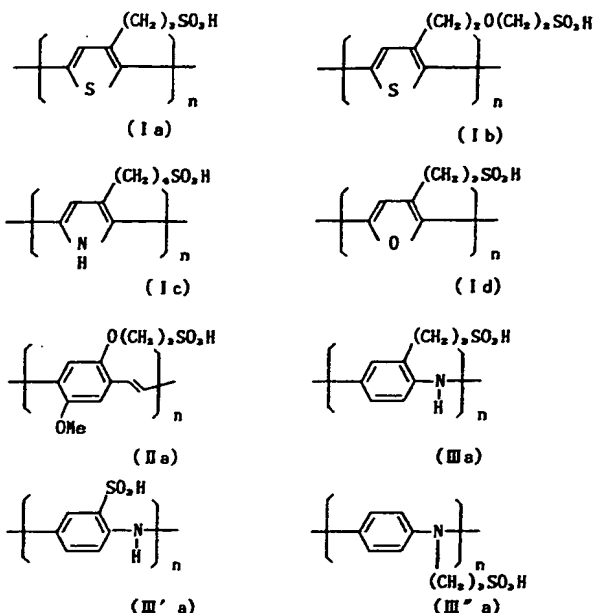
【実施例】

以下、本発明を実施例を用いて詳細に説明するが、以下の実施例は本発明の範囲を制限するものではない。

本実施例に用いた導電性ポリマーは、具体的には以下の式(I a)、(I b)、(I c)、(I d)、(II a)、(III a)、(III' a)及び(III'' a)で示す構造を有する。

(I b)はポリ[2-(3-チエニルエチルオキシ)エタンスルホン酸]であり、その製造方法は市販のチオフエンエタノールからクロロエチルトシレート等のアルコールを保護したハライドを反応させ、得られた(3-チエニルエチルオキシ)エチルトシレートのトシル基を脱離して、(3-チエニルエチルオキシ)エタノールを得た後、シンセティック・メタルズ(Synthetic Metals)、第30巻、305頁(1989年)に記載している方法と同様の方法でスルホン酸を導入し、得られたモノマーを上記と同様に重合して合成したものである。

(I c)はポリ[ピロール-3-(4-ブタンスルホン酸)]であり、その製造方法はポリマー・ブリテン、ベルリン(Polymer Bulletin, Berlin)第18巻、277頁(1987年)に記載の方法を用いて、ピロール-3-(4-ブタンスルホン酸)ナトリウムを合成し、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサイエティ(Journal of American Chemical Society)第109巻、18



ただし、(I a)はポリ[チオフエン-3-(3-プロパンスルホン酸)]であり、その製造方法は、第39回高分子学会予稿集(Polymer Preprints Japan)第39巻、561頁(1990年)に記載されている方法を用いた。

58頁(1987年)記載の方法と同様の方法で重合を行い、上記と同様にスルホン酸ナトリウム塩をスルホン酸に変換して得られたものである。

(I d)はポリ[フラン-3-(3-プロパンスルホン酸)]であり、その製造方法は、市販の3-プロモフランを原料にして、前記第39回高分子学会予稿集(Polymer Preprints Japan)、第39巻、561頁(1990年)に記載の方法を参考にして同様の方法で合成した。

また(II a)についてはポリ[2-メトキシ-5-(プロピルオキシ-3-スルホン酸)-1,4-フェニレンビニレン]であり、その製造方法はプロシーディング・オブ・ザ・エーシーエス・ディビジョン・オブ・ポリメリック・マテリアルズ：サイエンス・アンド・エンジニアリング、ロサンジェルス、カリフォルニア州、米国(Proceedings of The ACS Division of Polymeric Materials: Science and Engineering)第59巻、第1164頁(1988年、秋季大会)に記載の方法を用いた。

(Ⅲa) についてはポリ〔アニリン-2-(3-プロパンスルホン酸)〕であり、その製造方法は特開昭63-39916号を参照にして合成した。

(Ⅲ'a) はポリ(アニリン-3-スルホン酸)であり、その製造方法はジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサイエティ(Journal of American Chemical Society) 第112巻、2800頁(1990年)に記載されている方法を用いた。

(Ⅲ''a) はポリ〔アニリン-N-(3-プロパンスルホン酸)〕であり、その製造方法はジャーナル・オブ・ケミカル・ソサイエティ・ケミカル・コミュニケーション(Journal of Chemical Society Chemical Communication) 1990年、180頁に記載されている方法を用いた。

(Ia) の平均分子量は、 $Mw = 1 \times 10^5$ (プルラン換算としてGPCにより測定した)、(重合度 n は約490) であり、(Ib) は $Mw = 3 \times 10^5$ (同上)、(n は約130) のもの

を、(Ic) は $Mw = 5 \times 10^5$ (同上)、(n は約270) のものを、(Id) は $Mw = 2.5 \times 10^5$ (同上)、(n は約130) のものを、(IIa) は $Mw = 1.4 \times 10^5$ (同上)、(n は約520) のものを、(IIIa) は $Mw = 8 \times 10^5$ (同上)、(n は約380) のものを、(III'a) は $Mw = 2 \times 10^5$ (同上)、(n は約120) のものを、(III''a) は $Mw = 4 \times 10^5$ (同上)、(n は約190) のものを使用した。

実施例1

第1図に示す三層レジスト構造を用いたパターン形成に本発明を適用した場合について説明する。

第1図(a)：シリコン基板1上にノボラック系ホトレジストを回転塗布し210℃、30分のベーキングを行なって3.2 μm 厚の樹脂層2を得た。次に塗布性ガラスを回転塗布し、200℃、30分のベーキングの後0.1 μm 厚の中間層3を得た。さらに、電子線レジストRD2000N(日立化成工業社商品名)を0.5 μm の厚さに

回転塗布し電子線レジスト層4とした。

第1図(b)：前記導電性ポリマー(Ia)の1%水溶液を回転塗布し、導電性ポリマー層5を得た。この時の塗布膜厚は0.1 μm 、シート抵抗は約100 k Ω /口であった。

第1図(c)：加速電圧30KVの電子線6を100 $\mu C/cm^2$ の照射量で選択的に照射した。

第1図(d)：流水にて1分間水洗の後、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシドの1%水溶液により1分間現像を行ってレジストパターン7を得た。

この時電子線偏向領域(3mm口)内の位置ずれ量を第2図に示す。比較例として導電性ポリマーを用いない場合の位置ずれ量も同図に示す。第2図(a)はX方向の、第2図(b)はY方向の位置ずれ量をそれぞれ示す。第2図より導電層を用いない場合には最大で1.5 μm もの位置ずれを生じるのに対して本発明の方法によれば帯電による位置ずれ量を0.05 μm 以内に抑えられることが分かる。

実施例2

第3図は本発明の異なる実施例を示すものであり、MOS型トランジスタの製作プロセスの一部を示す素子の断面図である。

第3図(a)：p型シリコン基板8上に厚いシリコン酸化膜9で素子間の分離がなされており、シリコン表面はゲート酸化膜10が形成されている。さらに、ポリシリコンによりゲート電極11、12が形成される。

第3図(b)：次にホトレジスト13を回転塗布し、ホトムスク14を介して紫外線15により露光を行った。

第3図(c)：次に現像処理によりトランジスタの一部を覆うホトレジストパターン16を残してその他の領域を露出させた。その後前記導電性ポリマー(IIa)の水溶液を回転塗布し導電性ポリマー層5を形成した。この時の膜厚は40nm、シート抵抗は250 k Ω /口であった。次に、加速電圧50KV、ドーズ量 $2 \times 10^{15}/cm^2$ で磁素イオン18の打込みを行った。

第3図(d) : 次に酸素プラズマにより導電性ポリマー層5及びホトレジストパターン16を除去した後、熱処理を行いソース、ドレインを構成するn⁺層19を形成した。以下通常通り電極配線を行って素子を形成した。導電性ポリマーを用いなかった場合にはイオンの打込み量が約 $1 \times 10^{13}/\text{cm}^2$ より多い場合にはゲート電極の耐圧に異状のある素子が見られたが、本実施例のトランジスタでは耐圧不良のものはなかった。

実施例3

前記実施例2と同様MOS型トランジスタの製造において第3図中の導電性ポリマー層5として前記導電性ポリマー(Ⅱa)の代わりに前記導電性ポリマー(Ⅲa)を用いた。この時の塗布膜厚は50nmでシート抵抗は500kΩ/□であった。その他の工程は実施例2と同一であった。本実施例のトランジスタにおいても耐圧不良のものはなかった。

また、導電性ポリマー(Ⅲa)の代りに前記導電性ポリマー(Ⅲa')又は(Ⅲa'')を用いて

なお、本方法は寸法測定の場合のみならず電子線による位置測定においても大きな効果を発揮する。また電子線顕微鏡、特に走査型電子顕微鏡を用いた像観察においても帯電現象による像の歪を生ぜず観察が行える。

実施例5

第5図は本発明をシリコン含有の電子線レジストを使用した多層レジスト法に適用した例を示す。

第5図(a) : シリコン基板1上にノボラック樹脂系ホトレジストを回転塗布し210℃、30分のベーキングを行なって3.2μm厚の樹脂層2を得た。次に前記式(Ⅰa)で示される構造単位を60モル%、3-ヘキシルチオフェンを40モル%有する導電性コポリマーの2%水溶液を回転塗布し90℃10分間のベーキングを行なって導電性ポリマー層5を得た。この時の塗布膜厚は0.5μm、シート抵抗は約20kΩ/□であった。次にシリコン系電子線レジストを回転塗布、80℃、10分のベーキングの後0.15μm厚の電子線レジスト層4を得た。この後加速電圧30K

も同様な結果が得られた。

実施例4

第4図は本発明の異なる実施例を示すものであり、電子線により微細寸法の測定を行なう場合に本発明を適用したものである。

第4図(a)はホトマスクのパターンを示す平面図である。ホトマスクは石英ガラス基板20の上にクロムパターン21が形成されている。第4図(b)は第4図(a)のA-A'での断面図を示すものである。クロムパターン21の測定に際し、第4図(c)のようにマスク基板上に前記導電性ポリマー(Ⅰa)の水溶液を回転塗布し導電性ポリマー層5を形成した後、電子線測長装置によって寸法測定を行った。測定方法は電子線6をパターン近傍で走査し得られた反射電子、二次電子信号により求めるものである。マスク基板20は石英で絶縁性が高いため導電ポリマー層5がない時には測定の再現性が3σ=0.5μmであったが本実施例の方法によれば3σ=0.03μmであった。

Vの電子線6を40μC/cm²の照射量で選択的に照射した。

第5図(b) : 有機溶媒による1分間の現像を行ってレジストパターン7を得た。

第5図(c) : レジストパターン7をマスクとして酸素プラズマによるリアクティブイオンエッチングにより導電性ポリマー5及び樹脂層2をエッチングした。この後パターンの位置ずれ量を測定したところ最大の位置ずれ量で0.05μmであり、帯電による影響は認められなかった。

実施例6

第6図は本発明を位相シフトレチクルの製作に使用した例を示すものである。位相シフトリソグラフィは最近注目されているもので、近接したパターン間の光の位相を180度ずらせることで解像限界を大きく向上することが可能となる方法である。その原理及びレチクルの製作方法は例えば電気化学及び工業物理化学Vol.58, No.4, 330頁から335頁(1990年)長谷川他、「位相シフト法によるSubμmリソグラフ

ィ」に記載がある。この方法においてはシフター材料として透明絶縁物を用いるために従来のレチクル作成の際問題とならなかった基板帯電現象の問題が発生する。

第6図(a)は通常のクロムマスク基板である。この構造においては石英ガラス基板29の上に金属クロム層30が被着されているため基板帯電現象は問題とならない。そこで通常のレチクル作成法に従ってクロムパターンを加工し同図(b)を得る。その後同図(c)のようにクロムパターン上全面に位相シフター材料31(ここではシリコン酸化膜)を被着する。この構造においては金属クロムは石英基板上に孤立して存在するため電子線照射時に基板帯電現象を生じる。このため、同図(d)の様に電子線レジスト層4を塗布により形成し、さらに導電性ポリマー(1a)の1%水溶液を塗布して導電性ポリマー層5を形成する。次にシフターを残すべき領域に電子線6を照射しレジストを現像後、同図(e)のようにレジストパターン7を得る。その後レジストパターン7を

マスクとしてシフター材料31を湿式エッチングして必要な位相シフター35のパターンを得る。本実施例においては石英上の孤立したクロムパターン上で電子線描画を行なっても帯電現象によるパターンの位置ずれは生じなかった。

また、第6図の導電性ポリマー層5の代りに(1b)、(1c)又は(1d)を用いたときも帯電による位置ずれは生ぜずほぼ同様の効果が得られた。

【発明の効果】

以上説明した如く本発明の帯電防止法によれば荷電粒子を絶縁性基板に照射した時に生じる帯電現象による様々な不具合、例えば位置ずれ、絶縁不良、測定精度の悪化、観察像の歪等を解消することができた。さらに優れたことには、本発明で用いた導電性ポリマーは荷電粒子を照射後も水溶性を保っているため不要時に水洗により容易に除去ができた。また前記導電性ポリマーを半導体製造プロセスに適用した場合、構成元素として炭素、水素、窒素、酸素、イオウを主成分とするためシ

リコン半導体に悪影響を与えるアルカリ金属や重金属を含まず導電性を発現できた。このため半導体の製造プロセスの途中に本発明の方法を適用してもその後のプロセスや半導体素子特性に影響を与えることがなかった。

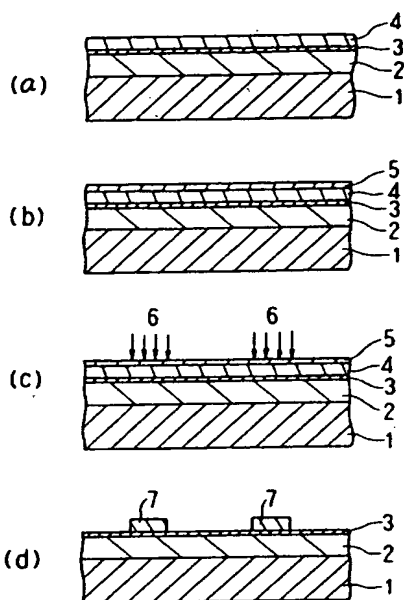
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明を電子線描画法に適用した例のプロセスのフローを示す素子の断面図、第2図は上記電子線描画法によりパターン描画を行った時の位置ずれ量を示す図、第3図は高濃度のイオン打込みに本発明を適用した例のプロセスフローを示す素子の断面構造図、第4図は本発明を寸法測定に適用した例を示す図、第5図は本発明を多層レジストを用いたパターン形成法に適用した例のプロセスフローを示す断面図、第6図は本発明を位相シフトレチクルの製造に応用した例のプロセスフローを示す断面図である。

- 1…シリコン基板 2…樹脂層
- 3…中間層 4…電子線レジスト層
- 5…導電性ポリマー層 6…電子線

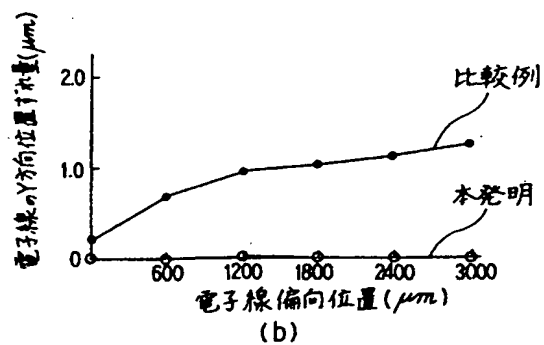
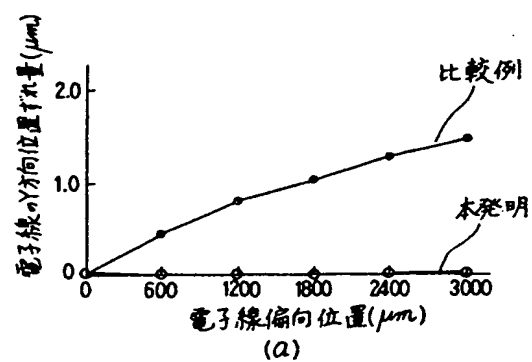
- 7…レジストパターン 8…p型シリコン基板
- 9…シリコン酸化膜 10…ゲート酸化膜
- 11、12…ゲート電極
- 13…ホトレジスト 14…ホトマスク
- 15…紫外線
- 16…ホトレジストパターン
- 18…砒素イオン 19…n⁺拡散層
- 20…石英ガラス基板 21…クロムパターン
- 29…石英ガラス基板 30…金属クロム層
- 31…位相シフター材料
- 35…位相シフター

代理人弁理士 薄田利幸

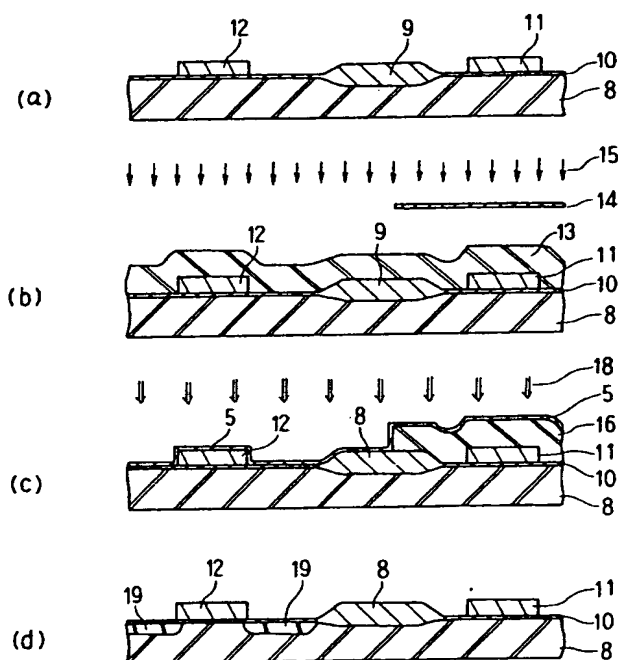


2--- 樹脂層
3--- 中間層
4--- 電子線レジスト層
5--- 導電性ポリマー層
7--- レジストパターン

第 1 図

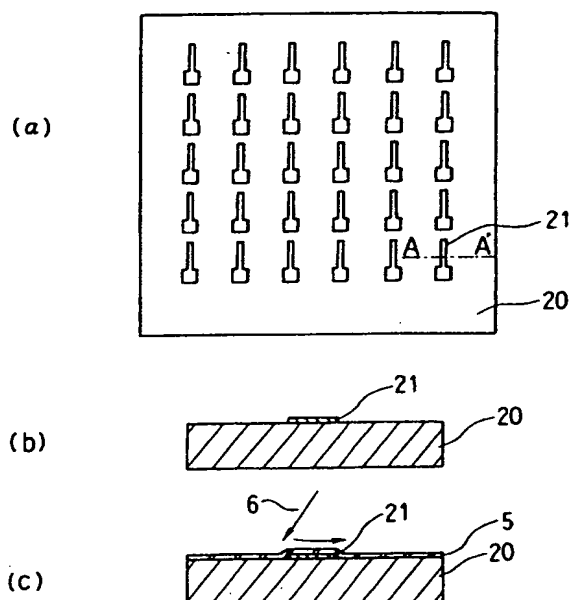


第 2 図



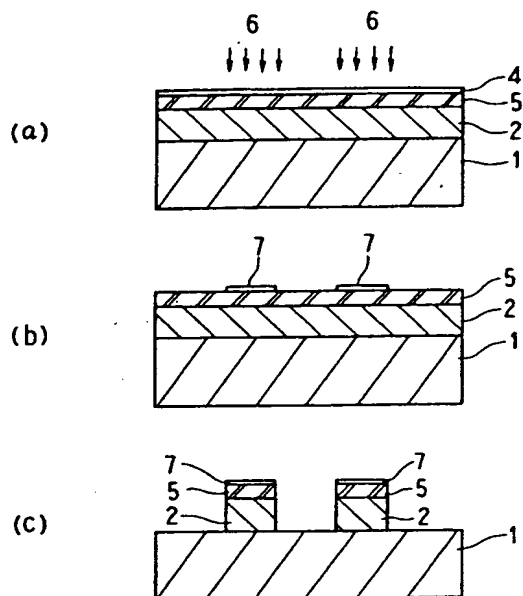
5---- 導電性ポリマー層
11,12--- ゲート
16---- ホトレジストパターン
19---- n^+ 拡散層

第 3 図

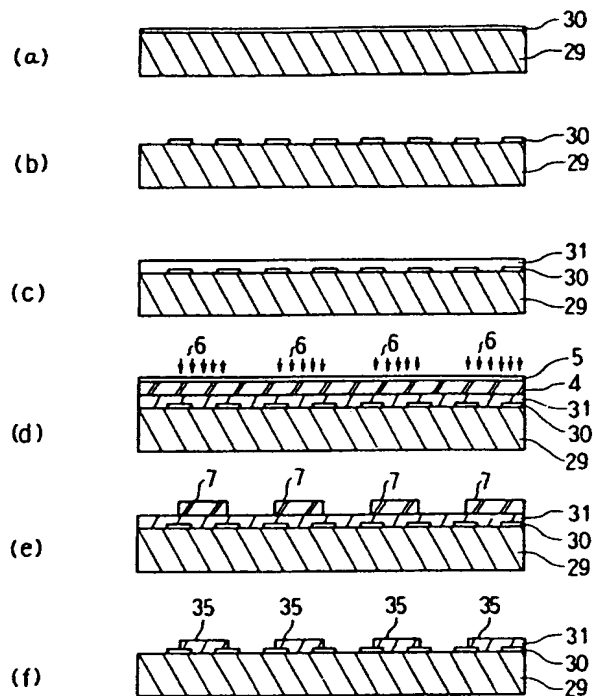


第 4 図

5--- 導電性ポリマー層
21--- クロムパターン



第 5 図



30---金属ワロム層
31---位相シフター材料
35---位相シフター

第 6 図

第 1 頁の続き

⑤Int. Cl. 5

識別記号

庁内整理番号

H 01 J 37/317

9069-5E

H 01 L 21/66

C

7013-4M

⑫発 明 者 池 ノ 上 芳 章 東京都港区芝大門 1 丁目 13 番 9 号 昭和電工株式会社内